

Best Available Copy

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

51157897

(43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
C08F290/06
// C04B103:30

(21)Application number : 09-331377

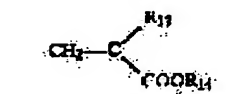
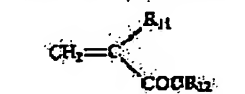
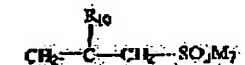
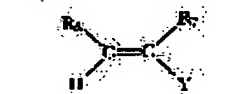
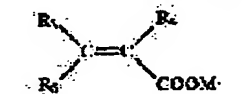
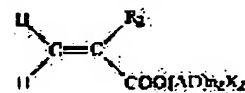
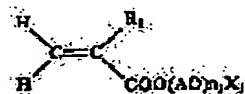
(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 02.12.1997

(72)Inventor : YAMATO FUJIO
SATO HARUYUKI
HAMADA DAISUKE
SATO TAKAHIRO
SHIROTA KYOICHI**(54) CONCRETE ADMIXTURE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a concrete admixture without viscosity reduction and the retardation of solidification by polymerizing an esterification compd. between polyethylene glycol sealing lower alkyl at a one-side terminal having plural different chain lengths and (meth)acrylic acid and the (meth)acrylic acid in a specified weight ratio.

SOLUTION: A monomer (A) represented by formula I, a monomer (B) represented by formula II, a monomer (C) represented by formula III and further, a monomer (D) represented by formula IV, V or VI and a monomer (E) represented by formula VII are polymerized in a weight ratio of $A/B/C=(51-80)/(10-45)/(1-40)$, a weight ratio $(A+D+E)/B/C=(51-80)/(10-45)/(1-40)$ and a weight ratio $A/(D+E)=(50-100)/(0-50)$ to obtain an objective admixture comprising a copolymer having a wt. average mol.wt. of 10,000-200,000. In the formulae, R1-R4, R6, R7, R10, R11 and R13 are each H or methyl, R8 and R9 are each 2-4C alkylene or the like; R12 is 1-6C alkyl or the like; AO is 2-3C oxyalkylene; X1 and X2 are each H or 1-3C alkyl; M1-M7 are each H, an alkali metal or the like; n1 is 80-300; and n2 is 5-30.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

05.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3285526号

(P3285526)

(45)発行日 平成14年5月27日(2002.5.27)

(24)登録日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 4 B 24/26

C 0 4 B 24/26

F

A

E

H

C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 290/06

請求項の数 5 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-331377

(22)出願日

平成9年12月2日(1997.12.2)

(65)公開番号

特開平11-157897

(43)公開日

平成11年6月15日(1999.6.15)

審査請求日

平成11年7月5日(1999.7.5)

(73)特許権者

000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者

倭 富士桜

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社
研究所内

(72)発明者

佐藤 治之

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社
研究所内

(72)発明者

浜田 大輔

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社
研究所内

(74)代理人

100063897

弁理士 古谷 馨 (外3名)

審査官

平塚 政宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コンクリート混和剤

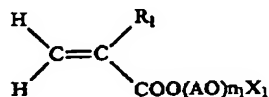
1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(a)で表される単量体(A)、下記の一般式(b)で表される単量体(B)、及び下記の一般式(c)で表される単量体(C)を、反応単位として(A)/(B)/(C)=51~80/10~45/1~40の重量比で重合して得られる共重合体を必須成分とすることを特徴とするコンクリート混和剤。

【化1】

(a)

(式中、R₁： 水素又はメチル基

AO： 炭素数2~3のオキシアルキレン基

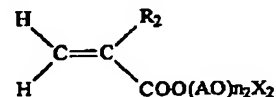
n₁： 80~300の数

2

X₂： 水素又は炭素数1~3のアルキル基を表す。)

【化2】

(b)

(式中、R₂： 水素又はメチル基

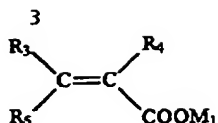
AO： 炭素数2~3のオキシアルキレン基

10 n₂： 5~30の数

X₂： 水素又は炭素数1~3のアルキル基を表す。)

【化3】

(c)



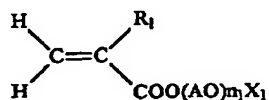
(式中、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_5$ ：水素、メチル基又は $(\text{CH}_3)_m\text{COOM}_k$
 M_1, M_k ：水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アン
 モニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキル
 アンモニウム基

m ： 0～2の整数
 を表す。)

【請求項2】 下記の一般式(a)で表される単量体(A)、
 下記の一般式(b)で表される単量体(B)、下記の一般式
 (c)で表される単量体(C)、下記の一般式(d-1)～(d-3)で
 表される単量体(D)、及び下記の一般式(e)で表される単
 量体(E)を、反応単位として $[(A)+(D)+(E)]/(B)/(C)$
 $= 51 \sim 80/10 \sim 45/1 \sim 40$ の重量比で重合して得られる
 共重合体を必須成分とし、単量体(A)、(D)及び(E)が重
 量比で $(A)/[(D)+(E)] = 50 \sim 100/0 \sim 50$ であることを
 特徴とするコンクリート混和剤。

【化4】

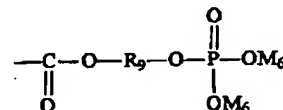
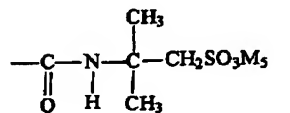
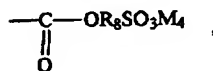
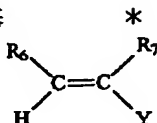
(a)



(式中、 R_1 ： 水素又はメチル基

AO ： 炭素数2～3のオキシアルキレン基

(d-1)



(式中、 R_6, R_7 ：水素又はメチル基

R_8, R_9 ：炭素数2～4のアルキレン基

$\text{M}_3 \sim \text{M}_6$ ：水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アン
 モニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキル

50

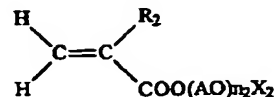
4

* n_2 ： 80～300の数

X_k ： 水素又は炭素数1～3のアルキル基
 を表す。)

【化5】

(b)



(式中、 R_2 ： 水素又はメチル基

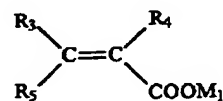
10 AO ： 炭素数2～3のオキシアルキレン基

n_2 ： 5～30の数

X_k ： 水素又は炭素数1～3のアルキル基
 を表す。)

【化6】

(c)



(式中、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_5$ ：水素、メチル基又は $(\text{CH}_3)_m\text{COOM}_k$

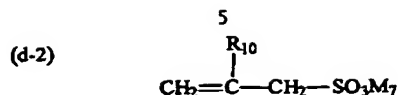
20 M_1, M_k ：水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アン
 モニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキル
 アンモニウム基

m ： 0～2の整数
 を表す。)

【化7】

アンモニウム基
 を表す。)

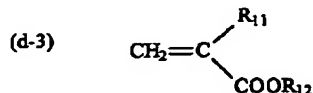
【化8】



(式中、 R_{10} ：水素又はメチル基

M_7 ：水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基を表す。)

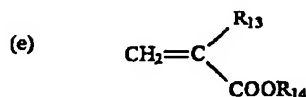
【化9】



(式中、 R_{11} ：水素又はメチル基

R_{12} ：炭素数1～6のアルキル基又はアルケニル基を表す。)

【化10】



(式中、 R_{13} ：水素又はメチル基

R_{14} ：炭素数2～6のヒドロキシアルキル基を表す。)

【請求項3】 単量体(A)が片末端低級アルキル($C_4 \sim C_6$)封鎖ポリエチレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸のエステル化物であり、単量体(B)が片末端低級アルキル($C_4 \sim C_6$)封鎖ポリエチレングリコールとアクリル酸又はメタクリル酸のエステル化物であり、単量体(C)がアクリル酸又はメタクリル酸である、請求項1又は2のコンクリート混和剤。

【請求項4】 共重合体の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/ポリエチレングリコール換算)が10,000～200,000である、請求項1から3の何れか1のコンクリート混和剤。

【請求項5】 設計基強度で21N/mm²を越える強度のコンクリートに使用されることを特徴とする、請求項1から4の何れか1のコンクリート混和剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はコンクリート混和剤に関する。更に詳しくは、セメントペースト、モルタル、及びコンクリート等の水硬性組成物の作業性に関わる、シェアー下の粘性低減に優れ、しかも硬化遅延のない優れた混和剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高層建築物や大型構造物に対応して、コンクリートの高強度化が進んでいる。その中で、コンクリート混和剤への要求としては、高減水性やポンプ圧送時の粘性の低減、早期の型枠脱型のための遅延抑

10

20

30

40

50

制性などがある。

【0003】高強度化に対応する高性能減水剤としては、従来からナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物(ナフタレン系)、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物(メラミン系)等がある。更に近年では、優れた分散性を発現するポリアルキレングリコールモノエステル系単量体とアクリル酸系及び/又はジカルボン酸系単量体との共重合物類等の水溶性ビニル共重合体(ポリカルボン酸系)等があり(特開昭58-74552号公報、特開昭62-70250号公報、特開昭62-78137号公報、特開昭62-70252号公報、特開昭62-119147号公報、特開平3-75252号公報、特開昭59-16263号公報等参照)、これらの減水剤を用いることで高強度化への対応が可能となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の高強度領域のコンクリート組成物は、ニュートニアンに近い流動特性を有する。そのため高シェアー下に於いては粘性が高く、ポンプ圧送時のポンプ負荷が極めて大きくなり、圧送は困難であるのが現状である。

【0005】また、従来の混和剤の分散性はなお不十分であり、高強度領域のコンクリートには混和剤の添加量が比較的多いことから、混和剤の影響による凝結遅延の問題があることが指摘されている。

【0006】このように、従来の混和剤では高シェアー下の粘性低減と凝結遅延抑制の両方の性能を満足するには至っておらず、その解決が望まれている。本発明の課題は、こうした解決を行いうるコンクリート混和剤、即ち特に高強度コンクリート分野に於いて有用であり、粘性低減と凝結遅延の何れも起こさないコンクリート混和剤を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは先に、コンクリート混和剤を構成する共重合体における、オキシアルキレン基(AO)の鎖長や共重組成比等の影響について、分散保持性や気泡安定性等の面から鋭意検討した経緯がある。そして既に、長鎖のAOを有する単量体と、比較的短鎖のAOを有する単量体と、さらに(メタ)アクリル酸系や不飽和ジカルボン酸系単量体との共重合物が特異的な性能を発現することを確認している(特開平7-247150号公報参照)。今般、更に前述の粘性低減と遅延抑制性の観点から種々の検討を行った結果、特開平7-247150号公報の実施例の範囲とは異なる、先に確認されたものとは別の特定の範囲の共重合体がこれらの両方の性能を満足することを見出し、本発明に至った。

【0008】より端的に言えば、本発明者らは、長鎖のAOを有する単量体と、短鎖のAOを有する単量体と、(メタ)アクリル酸系単量体とを特定比率で重合して成る共重合体が、粘性低減と遅延抑制性の両性能に優れることを見出し、本発明を完成したものである。長鎖のAO系重

7

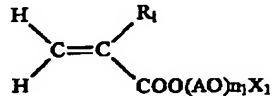
合物や短鎖のAO系重合物、或いはこれらの配合物などでは、これらの両方の性能を満足することはできない。

【0009】本発明により提供されるコンクリート混和剤は、下記の一般式(a)で表される単量体(A)、下記の一般式(b)で表される単量体(B)、及び下記の一般式(c)で表される単量体(C)を、反応単位として(A)/(B)/(C)=51~80/10~45/1~40の重量比で重合して得られる共重合体を必須成分とすることを特徴としている。

【0010】

【化11】

(a)

【0011】(式中、 R_1 ：水素又はメチル基

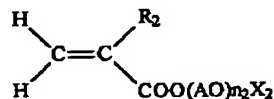
AO：炭素数2~3のオキシアルキレン基

 m_1 ：80~300の数 X_1 ：水素又は炭素数1~3のアルキル基を表す。)

【0012】

【化12】

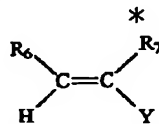
(b)

【0013】(式中、 R_2 ：水素又はメチル基

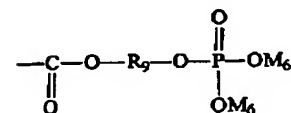
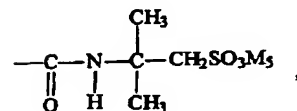
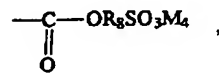
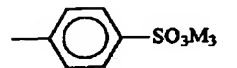
AO：炭素数2~3のオキシアルキレン基

 m_2 ：5~30の数

(d-1)



Y:

【0017】(式中、 R_6 、 R_7 ：水素又はメチル基 R_8 、 R_9 ：炭素数2~4のアルキレン基

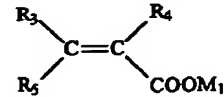
8

* X_6 ：水素又は炭素数1~3のアルキル基を表す。)

【0014】

【化13】

(c)

【0015】(式中、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_5$ ：水素、メチル基又は(C10 H_2) $m\text{COOM}_6$ M_1 、 M_6 ：水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルアンモニウム基 m ：0~2の整数

を表す。)

また本発明によればさらに、上記の一般式(a)で表される単量体(A)、上記の一般式(b)で表される単量体(B)、及び上記の一般式(c)で表される単量体(C)に加えて、下記の一般式(d-1)~(d-3)で表される単量体(D)、及び下

20 記の一般式(e)で表される単量体(E)を、反応単位として

[(A)+(D)+(E)]/(B)/(C)=51~80/10~45/1~40の重量比で重合して得られる共重合体を必須成分とし、単量体(A)、(D)及び(E)が重量比で(A)/[(D)+(E)]=50~100/0~50であることを特徴とするコンクリート混和剤が提供される。

【0016】

【化14】

$\text{M}_3 \sim \text{M}_6$ ：水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキル

50

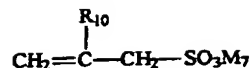
9

アンモニウム基
を表す。)

【0018】

【化15】

(d-2)

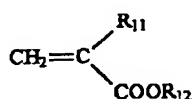


【0019】(式中、 R_{10} ：水素又はメチル基
 M_7 ：水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモ
ニウム基、アルキルアンモニウム基又は置換アルキルア
ンモニウム基
を表す。)

【0020】

【化16】

(d-3)

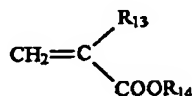


【0021】(式中、 R_{11} ：水素又はメチル基
 R_{12} ：炭素数1～6のアルキル基又はアルケニル基
を表す。)

【0022】

【化17】

(e)



【0023】(式中、 R_{13} ：水素又はメチル基
 R_{14} ：炭素数2～6のヒドロキシアルキル基
を表す。)

本発明のコンクリート混和剤をコンクリートに使用すれば、コンクリートの粘性低減、特に高シェア下での粘性低減に極めて優れると共に、凝結遅延の抑制能にも優れる。短鎖系重合体と長鎖系重合体の混合物では、長鎖AOによる吸着阻害の面から、初期に短鎖系が優先的に吸着され、経時的に長鎖系が吸着されていくことが予測され、セメントへの吸着速度と吸着形態が異なる。従ってセメント表面に短鎖系が密に吸着することで凝結遅延が生じ、粘性については経時的に吸着される長鎖系の特徴が発現されるものと考えられる。これに対し、本発明のように構造中に長鎖/短鎖を有するグラフト構造物では、吸着速度と吸着形態に差異がなく、凝結遅延については長鎖、粘性については短鎖の両特長を有するものと考えられる。しかしながら本発明は、こうした理論乃至機構によって何ら拘束されるものではない。また本発明のコンクリート混和剤は、高強度コンクリート、即ち設計基強度で21N/mm²を超える強度のコンクリートに特に有用である。

【0024】

【発明の実施の形態】一般式(a)で表される単量体(A)と

10

しては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレンポリプロピレングリコール、プロポキシポリエチレングリコール、等の片末端アルキル基封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物や、(メタ)アクリル酸へのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物を用いることができる。好ましくは、片末端低級アルキル($\text{C}_4\sim\text{C}_6$)封鎖ポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物である。ポリアルキレングリコールの付加モル数は80～300であり、好ましくは110～300更には110～200が好ましい。他の単量体との兼ね合いにもよるが、一般に80未満になると凝結遅延性が大きくなる傾向があり、また300を超えると重合性と分散性が低下する傾向がある。

【0025】エチレンオキシド、プロピレンオキシドの両付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。

【0026】次に一般式(b)で表される単量体(B)としては、ポリアルキレングリコールの付加モル数以外は前記単量体(A)と同様のものが挙げられる。ポリアルキレングリコールの付加モル数は5～30であるが、これは5未満になると一般に分散性の低下が増大傾向となり、30を超えると粘性が増大傾向となるためである。この場合も他の単量体との兼ね合いにもよるが、5～25がより好ましい。

【0027】エチレンオキシド、プロピレンオキシドの両付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。

【0028】また一般式(c)で示される単量体(C)としては、不飽和モノカルボン酸系単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸が、また不飽和ジカルボン酸系単量体として、無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、フマル酸が挙げられ、これらはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等として用いることもできる。好ましくはアクリル酸又はメタクリル酸である。

【0029】本発明の共重合体を構成する単量体(A)、(B)、(C)の反応単位が、(A)/(B)/(C)=51～80/10～45/1～40(重量比)の範囲であると、粘性の低減と遅延抑制性の両方の性能を満足することができる。好ましくは、(A)/(B)/(C)=55～75/15～40/1～40(重量比)であり、より好ましくは(A)/(B)/(C)=55～75/15～30/10～20(重量比)の範囲である。

【0030】一般式(d-1)～(d-3)で示される単量体(D)としては、スチレンスルホン酸又はこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩又は置換アミン塩；スルホエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート等のスルホアルキル($\text{C}_4\sim\text{C}_6$)(メタ)アクリレート又はこれらの前記と同様の塩；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンス

11

ルホン酸又はこれらの前記と同様の塩；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートモノリン酸エステル等のヒドロキシアルキル（ $C_2 \sim C_4$ ）（メタ）アクリレートモノリン酸エステル又はこれらの前記と同様の塩；炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖アルキルのアルキル（メタ）アクリル酸エステル、好ましくは炭素数1～3の直鎖若しくは分岐鎖アルキルのアルキル（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。好ましくは、スチレンスルホン酸若しくはスルホアルキル（ $C_2 \sim C_4$ ）（メタ）アクリレート又はこれらの塩である。また塩としてはアルカリ金属塩が好ましい。

【0031】さらに一般式(e)で示される単量体(E)として、炭素数2～6のヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステルを用いることができる。ここで、一般式(e)中の R_4 としては、炭素数2～4のヒドロキシアルキルが、得られる重合体の水への溶解性が良い点でより好ましいが、直鎖、分岐鎖の形態については特に限定されるものではない。好ましくはヒドロキシエチル（メタ）アクリレートである。

【0032】コンクリート混和剤を構成する共重合体が、一般式(A)、(B)、(C)、(D)、(E)の単量体を重合して得られる場合、共重合体は、これらの単量体を反応単位として $[(A)+(D)+(E)]/(B)/(C)=51 \sim 80/10 \sim 45/1 \sim 40$ の重量比で重合して得られる。粘性低減と遅延抑制性の両方性能の面から、 $[(A)+(D)+(E)]/(B)/(C)=55 \sim 75/15 \sim 40/2 \sim 30$ がより好ましい。また単量体(A)、(D)及び(E)の重量比は、 $(A)/[(D)+(E)]=50 \sim 100/0 \sim 50$ である。 $(A)/[(D)+(E)]=55 \sim 95/5 \sim 45$ （重量部）の範囲が、粘性低減と遅延抑制性の観点から好ましく使用される。

【0033】なお本発明の効果を損なわない範囲で、他の共重合可能な単量体を共重合してもよい。こうした単量体の例としては、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン等が挙げられる。

【0034】本発明に係わる共重合体は、公知の方法で製造することができる。その製造法の例として、特開昭59-162163号公報、特開昭62-70250号公報、特開昭62-78137号公報、米国特許第4870120号、米国特許第5137945号等に例示の溶媒重合法が挙げられる。即ち、適当な溶媒中で、上記単量体(A)、(B)及び(C)、又は(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)を上記の如き割合で組み合わせて重合させることによって製造可能である。例えば水や炭素数1～4の低級アルコール中、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の重合開始剤の存在下、必要ならば亜硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノール等を添加し、N₂雰囲気下50～100℃で0.5～10時間反応させればよい。

【0035】本発明における共重合体の重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/ポリエ

12

チレングリコール換算）は、流動付与性及び流動保持性の観点より6,000～1,000,000の範囲が良く、10,000～200,000がより好ましい。

【0036】更に本発明のコンクリート混和剤には、高性能減水剤を含有することも可能である。高性能減水剤を含有することにより、広い配合(W/C)範囲において、低い粘性、高い初期流動性、高い流動保持性を得ることが可能となる。

【0037】こうした高性能減水剤の一例を示せば、ナフタレン系（例えばマイティ150：花王（株）製）、メラミン系（例えばマイティ150V-2：花王（株）製）、アミノスルホン酸系（例えばバリックFP：藤沢化学（株）製）、ポリカルボン酸系（例えばマイティ2000MHZ：花王（株）製）等が挙げられる。これら公知の高性能減水剤の中で、特に特開平7-223852号公報に示される炭素数2～3のオキシアルキレン基110～300モルを導入したポリアルキレングリコールモノエステル系単量体とアクリル酸系重合体の共重合体系を含有するものは、粘性低減効果に優れ、好ましい。

20 【0038】本発明のコンクリート混和剤のコンクリートへの添加量は、セメントに対して固形分で0.02～1.0重量%が好ましく、0.05～0.5重量%が更に好ましい。

【0039】尚、本発明のコンクリート混和剤は、さらに公知の添加剤（材）と併用することができる。例えば、AE剤、AE減水剤、流動化剤、遅延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、消泡剤、増粘剤、防水剤、防泡剤や珪砂、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカヒューム等が挙げられる。

30 【0040】さらに本発明のコンクリート混和剤は水硬性のセメント類を組成とするセメントペーストやモルタル、コンクリート等に添加するものであり、その内容について限定されるものではない。しかし特に高シエアー下での用途に適し、また高強度コンクリートに好ましく使用される。

【0041】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の例において、「%」は「重量%」である。また、実施例中に示す共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法/ポリエチレングリコール換算により求めたものである。

【0042】本発明における共重合体を使用した単量体(A)、(B)、(C)、(D)、(E)の内容と記号を表1に示す。但し、EOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシドを表し、付加モル数は平均付加モル数を表す。

【0043】

【表1】

A-1	メタノールEO付加物メタクリレート	(EO付加モル数=118)
A-2	メタノールEO付加物メタクリレート	(EO付加モル数=180)
A-3	メタノールEO付加物アクリレート	(EO付加モル数=275)
A-4	メタノールEO/POラジカル付加物メタクリレート	(EO=125, PO=10)
A-5	メタノールEO付加物メタクリレート	(EO付加モル数=350)
B-1	メタノールEO付加物アクリレート	(EO付加モル数=25)
B-2	メタノールEO付加物メタクリレート	(EO付加モル数=9)
B-3	メタノールEO付加物アクリレート	(EO付加モル数=65)
C-1	メタクリル酸	
C-2	アクリル酸	
D-1	2-スルホエチルメタクリレートNa塩	
D-2	メチルアクリレート	
D-3	p-スチレンスルホン酸Na塩	
E-1	2-ヒドロキシエチルアクリレート	
E-2	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	

【0044】以下に共重合体の製造例を、混和剤No. 3について例示して示す。表2には、同様にして製造した混和剤No. 1～14の組成及び分子量を示す。

【0045】製造例（混和剤No. 3）

攪拌機付き反応容器に水340重量部を仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で75℃まで昇温した。A-1 270重量部、B-2 112.5重量部、及びC-1 67.5重量部を水292.5部へ混合溶解したものと、20%過硫酸アンモニウム水溶液36.3重量部と、20%2-メルカプトエタノール水溶液39重量部の三者をそれぞれ同時に2時間かけて滴下した。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液12.1重量部を30分かけて滴下し、1時間同温度（75℃）で熟成した。熟成後95℃に昇温して35%過酸化水素10.3重量部を30分かけて滴下し、2時間同温度（95℃）で熟成し、熟成終了後に48%水酸化ナトリウム47.1重量部にて中和し、分子量65,000の共重合体を得た。

【0046】

【表2】

混和剤NO.	単量体の種類及び重量										分子量
	(A)	wt%	(B)	wt%	(C)	wt%	(D)	wt%	(E)	wt%	
1	A-1	55	B-2	25	C-1	20	—	0	—	0	25,000
2	A-2	75	B-1	15	C-2	10	—	0	—	0	77,000
3	A-1	60	B-2	25	C-1	15	—	0	—	0	65,000
4	A-2	70	B-1	15	C-2	10	—	0	E-1	5	28,000
5	A-3	45	B-2	15	C-1	25	D-1	10	E-2	5	32,000
6	A-1	55	B-2	22	C-1	3	D-2	20	—	0	55,000
7	A-4	60	B-1	20	C-1	15	D-3	5	—	0	48,000
8	A-1	90	—	0	C-1	10	—	0	—	0	70,000
9	—	0	B-2	75	C-1	25	—	0	—	0	33,000
10	A-5	60	B-1	20	C-2	20	—	0	—	0	22,000
11	A-1	55	B-3	25	C-2	20	—	0	—	0	50,000
12	—	0	B-3	85	C-1	15	—	0	—	0	43,000
13	A-1	13	B-2	53	C-1	34	—	0	—	0	38,000
14	A-2	90	B-1	5	C-1	5	—	0	—	0	105,000

【0047】【コンクリート混和剤としての評価】コンクリートの配合条件を表3に示す。

【0048】

【表3】

コンクリート配合量と使用材料

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)			
		C	W	S	G
28.0	44.7	587	170	712	941
使用材料					
W	:水道水				
C	:低発熱ポルトランドセメント 比重=3.22				
S	:紀の川産川砂 比重=2.58				
G	:和歌山産砕石 比重=2.75				
s/a	:砂/砂+砂利(容積率)				

【0049】また下記の表4は、表5における評価に際して比較混和剤No.15~18として用いた混和剤No.8と混和剤No.9の配合物の配合比率を示している。

【0050】

【表4】

混和剤NO.8/混和 剤NO.9配合比率	共重合換算重量(%)		
	A-1	B-2	C-1
0/100	0	75	25
30/70	27	52.5	20.5
50/50	45	37.5	17.5
70/30	63	22.5	14.5
90/10	81	7.5	12.5
100/0	90	0	10

【0051】コンクリートの製造は、材料と混和剤を強制2軸ミキサーで90秒×3分間混練りして調製することにより行った。初期流動性(スランプフロー値)は、60±5cmになるように本発明品及び比較品の混和剤の添加量を調整した。従って添加量の少ないものほど分散性が良いことを示している。なお添加量は、セメントに対する固形分換算で示す。また初期空気量が2±0.5%になるように、気泡連行剤(マイティAE-03:花王(株)製)と消泡剤(アンチフォームE-20:花王(株)製)で調整した。コンクリート組成物の高シェア下の流動性に係わる試験は、スランプフロー値の測定において、フロー値50cmに達するコンクリートの拡がり速度(秒)を測定することによって行った。時間の短いものほど流動性が良いことを示している。

【0052】凝結試験はコンクリートを5mmふるいにかけて通過したモルタルを用いて、貫入測定機で測定した。凝結遅延を生じないものを良とする。スランプフロー値の測定法はJIS-A1101法に準じた。空気量の測定法はJIS-A1128法により、また凝結時間の測定はASTM-C403法によった。評価結果を表5に示す。

【0053】

【表5】

区分	混和剤NO.	添加量 (%)	スランプ値 (cm)	撻がり速度		凝結終結時間	
				秒	判定	時一分	判定
本 発 明 品	1	0.20	58	5.5	○	6-23	○
	2	0.18	60	5.8	○	6-05	○
	3	0.19	59	4.9	◎	6-10	○
	4	0.23	60	5.7	○	6-03	○
	5	0.25	61	5.7	○	6-10	○
	6	0.21	58	5.9	○	6-05	○
	7	0.20	60	5.1	○	6-06	○
比 較 品	8	0.20	57	8.5	×	6-21	○
	9	0.30	63	6.0	○	9-59	×
	10	0.35	62	9.9	×	8-13	○
	11	0.23	58	8.2	×	8-23	○
	12	0.27	62	6.9	△	8-57	×
	13	0.23	60	6.0	○	9-02	×
	14	0.27	62	7.8	×	6-10	○
	15	0.32	60	6.4	△	8-56	×
	16	0.28	61	6.8	△	8-23	×
	17	0.26	60	7.6	×	7-23	×
	18	0.24	59	8.4	×	6-35	△

粘性(撻がり速度)判定: ◎ 5秒以下、○ 5~6秒、△ 6~7秒、× 7秒以上
凝結性判定: ○ 6-30以下、△ 6-30~7、× 7以上

【0054】

【発明の効果】表5から明らかなように、本発明の混和剤は比較品の混和剤に比べて、コンクリート組成物の流動性とその硬化の遅延抑制性に優れることがわかる。すなわち本発明によるコンクリート混和剤をコンクリート組成物に添加すれば、高強度コンクリート組成物のポンプ圧送性を容易とすることができ、しかも凝結遅延が小さいことから、型枠脱型が遅れることなく、工期短縮が可能となる。

【0055】また比較混和剤No.8、9、15~18の評価結果から、長鎖AO系と短鎖AO系の単なる配合品には相加効果しかないことがわかる。これに対し、単量体の重量比がこれらの比較混和剤No.16とNo.17の間にある、混和*

30* 剤No.1及び3の評価結果を比べてみると、本発明の共重合体からなる混和剤は分散性、シェアー下の流動性、凝結性が何れも良く、相乗効果が得られていることが理解される。

【0056】さらに比較混和剤No.12は、本発明の単量体(A)と(B)の中間のAO鎖長を有する単量体を用いたものであるが、その評価結果から示されるように、こうしたものを本発明の単量体(A)と(B)の代わりに用いても、所望とする性能は得られない。本発明の如く長鎖AOと短鎖AOの単量体を所定の重量比で共重合してなる系により、高シェアー下の粘性低減と凝結遅延抑制という双方の性能を満たすことができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
// C 0 4 B 103:30

識別記号

F I
C 0 4 B 103:30

(72)発明者 佐藤 孝洋
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社
研究所内
(72)発明者 代田 協一
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社
研究所内

(56)参考文献 特開 平 7 - 247150 (J P , A)
特開 平 9 - 286645 (J P , A)
特開 平 7 - 247149 (J P , A)


(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)
C04B 22/00 - 24/42

1. JP.3285526.B

CONCRETE ADMIXTURE

Patent number: JP11157897
Publication date: 1999-06-15
Inventor: YAMATO FUJIO; SATO HARUYUKI; HAMADA DAISUKE; SATO TAKAHIRO; SHIROTA KYOICHI
Applicant: KAO CORP
Classification:
- **international:** C04B24/26; C04B24/32; C04B40/00; C08F220/28; C04B24/00; C04B40/00; C08F220/00; (IPC1-7): C04B24/26; C08F290/06; C04B103/30
- **european:** C04B24/26K; C04B24/32; C04B40/00D4; C04B40/00D5; C08F220/28
Application number: JP19970331377 19971202
Priority number(s): JP19970331377 19971202

Also published as:

 US6239241 (B1)[Report a data error here](#)**Abstract of JP11157897**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a concrete admixture without viscosity reduction and the retardation of solidification by polymerizing an esterification compd. between polyethylene glycol sealing lower alkyl at a one-side terminal having plural different chain lengths and (meth)acrylic acid and the (meth)acrylic acid in a specified weight ratio. **SOLUTION:** A monomer (A) represented by formula I, a monomer (B) represented by formula II, a monomer (C) represented by formula III and further, a monomer (D) represented by formula IV, V or VI and a monomer (E) represented by formula VII are polymerized in a weight ration of $A/B/C=(51-80)/(10-45)/(1-40)$, a weight ratio $(A+D+E)/B/C=(51-80)/(10-45)/(1-40)$ and a weight ratio $A/(D+E)=(50-100)/(0-50)$ to obtain an objective admixture comprising a copolymer having a wt. average mol.wt. of 10,000-200,000. In the formulae, R1 -R4 , R6 , R7 , R10 , R11 and R13 are each H or methyl, R8 and R9 are each 2-4C alkylene or the like; R12 is 1-6c alkyl or the like; AO is 2-3C oxyalkylene; X1 and X2 are each H or 1-3C alkyl; M1 -M7 are each H, an alkali metal or the like; n1 is 80-300; and n2 is 5-30.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

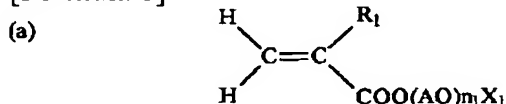
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

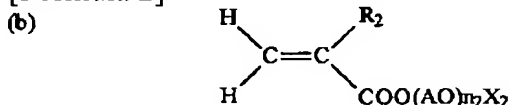
[Claim 1] Concrete admixture characterized by using as an indispensable component the copolymer obtained by carrying out the polymerization of the monomer (A) expressed with the following general formula (a), the monomer (B) expressed with the following general formula (b), and the monomer (C) expressed with the following general formula (c) as a reaction unit by the weight ratio of (A)/(B) / (C) = 51-80/45 / 40. [10-45] [1-40]

[Formula 1]



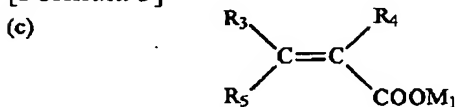
(methyl-group AO[hydrogen or]; R1: Express the alkyl group of the number X1: hydrogen or the carbon numbers 1-3 of oxy-alkylene group n1: 80-300 of carbon numbers 2-3 among a formula.)

[Formula 2]



(methyl-group AO[hydrogen or]; R2: Express the alkyl group of the number X2: hydrogen or the carbon numbers 1-3 of oxy-alkylene group n2: 5-30 of carbon numbers 2-3 among a formula.)

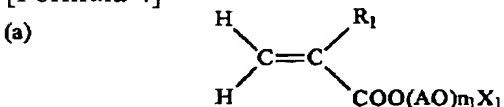
[Formula 3]



(The inside of a formula, R3-R5:hydrogen and a methyl group or (CH2) mCOOM2M1, M2: Express hydrogen, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or the integer of permutation alkylammonium radical m: 0-2.)

[Claim 2] The monomer (A) expressed with the following general formula (a), the monomer expressed with the following general formula (b) (B), The monomer (C) expressed with the following general formula (c), the monomer expressed with following general formula (d-1) - (d-3) (D), And the copolymer obtained by carrying out the polymerization of the monomer (E) expressed with the following general formula (e) as a reaction unit by the weight ratio of [(A)+(D)+(E)]/(B) / (C) = 51-80/45 / 40 is used as an indispensable component. [10-45] [1-40] a monomer -- (-- A --) -- (-- D --) -- and -- (-- E --) -- weight -- a ratio -- (-- A --) -- / -- [-- (-- D --) -- + -- (-- E --) --] -- = -- 50 - 100 -- / -- zero - 50 -- it is -- things -- the description -- ** -- carrying out -- concrete admixture .

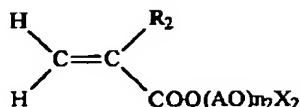
[Formula 4]



(methyl-group AO[hydrogen or]; R1: Express the alkyl group of the number X1: hydrogen or the carbon numbers 1-3 of oxy-alkylene group n1: 80-300 of carbon numbers 2-3 among a formula.)

[Formula 5]

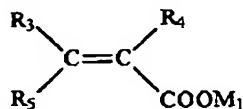
(b)



(methyl-group AO[hydrogen or]: R2: Express the alkyl group of the number X2: hydrogen or the carbon numbers 1-3 of oxy-alkylene group n2: 5-30 of carbon numbers 2-3 among a formula.)

[Formula 6]

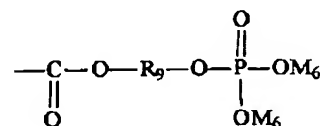
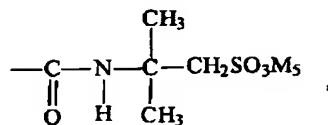
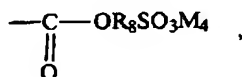
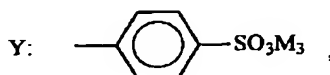
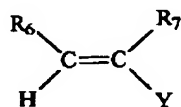
(c)



(The inside of a formula, R3-R5:hydrogen and a methyl group or (CH2) mCOOM2M1, M2: Express hydrogen, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or the integer of permutation alkylammonium radical m: 0-2.)

[Formula 7]

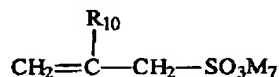
(d-1)



(The inside of a formula, R6, R7:hydrogen or a methyl group R8, the alkylene groups M3-M6 of the R9:carbon numbers 2-4: Express hydrogen, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or a permutation alkylammonium radical.)

[Formula 8]

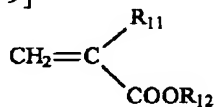
(d-2)



(Methyl-group [R10:hydrogen or] M7 : Express hydrogen, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or a permutation alkylammonium radical.) [the inside of a formula, and]

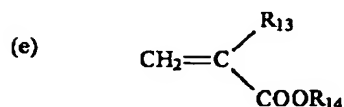
[Formula 9]

(d-3)



(The inside of a formula, R11:hydrogen or a methyl group R12: Express the alkyl group or alkenyl radical of carbon numbers 1-6.)

[Formula 10]



(The inside of a formula, R13:hydrogen or a methyl group R14: Express the hydroxyalkyl radical of carbon numbers 2-6.)

[Claim 3] Claim 1 or 2 concrete admixture whose monomer (A) is the esterification object of a piece end low-grade alkyl (C1-C3) blockade polyethylene glycol, an acrylic acid, or a methacrylic acid, whose monomer (B) is the esterification object of a piece end low-grade alkyl (C1-C3) blockade polyethylene glycol, an acrylic acid, or a methacrylic acid and whose monomer (C) is an acrylic acid or a methacrylic acid.

[Claim 4] Any 1 concrete admixture of claims 1-3 whose weight average molecular weight (the gel-permeation-chromatography method / polyethylene-glycol conversion) of a copolymer is 10,000-200,000.

[Claim 5] Any 1 concrete admixture of claims 1-4 characterized by being used for the concrete of the reinforcement which exceeds 2 [21Ns / /] mm by design radical reinforcement.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to concrete admixture. Furthermore, in detail, it excels in the viscous reduction under SHIEA in connection with the workability of hydraulic constituents, such as cement paste, mortar, and concrete, and is related with the outstanding admixture which moreover does not have hardening delay.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, high intensity-ization of concrete is progressing corresponding to a multi-story building or the large-sized structure. In it, there is delay control nature for the viscous reduction at the time of high water reducing nature or pump feeding and early shuttering unmolding etc. as a demand to concrete admixture.

[0003] As a high-range water reducing agent corresponding to high-intensity-izing, there are a naphthalene sulfonic-acid formalin condensate (naphthalene system), a melamine sulfonic-acid formalin condensate (melamine system), etc. from the former. Furthermore, the correspondence to high-intensity-izing is possible by there being water-soluble vinyl copolymers (polycarboxylic acid system), such as copolymerization objects with the polyalkylene glycol monoester system monomer, acrylic-acid system, and/or dicarboxylic acid system monomer which discover the dispersibility excellent in recent years, etc. (reference, such as JP,58-74552,A, JP,62-70250,A, JP,62-78137,A, JP,62-70252,A, JP,62-119147,A, JP,3-75252,A, and JP,59-16263,A), and using these water reducing agents.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the concrete constituent of the conventional high intensity field has the flowability near Newtonian one. Therefore, viscosity is high under high SHIEA, the pump load at the time of pump feeding becomes very large, and the present condition is that feeding is difficult.

[0005] Moreover, since the dispersibility of the conventional admixture is inadequate in addition and the concrete of a high intensity field has comparatively many additions of admixture, it is pointed out that there is a problem of the coagulation delay under the effect of admixture.

[0006] Thus, it to be satisfied with the conventional admixture of the viscous reduction under high SHIEA, and the engine performance of both coagulation delay control, and the solution is desired. The technical problem of this invention is offering the concrete admixture which can perform such solution, i.e., the concrete admixture which is useful in especially the high-strength-concrete field, and causes neither viscous reduction nor coagulation delay.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons have the circumstances where the effect of the chain length of an oxy-alkylene group (AO), a copolymerization presentation ratio, etc. in the copolymer which constitutes concrete admixture was previously considered wholeheartedly from fields, such as distributed holdout and cellular stability. And it has already checked the monomer which has long-chain AO, the monomer which has AO of a short chain comparatively, and discovering the engine performance with a still (meta) more specific copolymerization object with an acrylic-acid system or a partial saturation dicarboxylic acid system monomer (refer to JP,7-247150,A). As a result of performing various examination from this time further above-mentioned viscous reduction and a viewpoint of delay control nature, a different copolymer of specific range where what was checked previously is another from the range of the example of JP,7-247150,A resulted satisfying the engine performance of these both in a header and this invention.

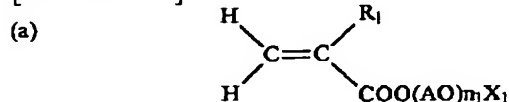
[0008] Speaking more directly, the copolymer which this invention persons do the polymerization of the

monomer which has long-chain AO, the monomer which has AO of a short chain, and the acrylic-acid (meta) system monomer by the specific ratio, and changes completing a header and this invention for excelling in the both-sexes ability of viscous reduction and delay control nature. It cannot be satisfied with long-chain AO system polymerization object, AO system polymerization objects of a short chain, or these compounds of the engine performance of these both.

[0009] The concrete admixture offered by this invention The monomer (A) expressed with the following general formula (a), the monomer expressed with the following general formula (b) (B), And it is characterized by using as an indispensable component the copolymer obtained by carrying out the polymerization of the monomer (C) expressed with the following general formula (c) as a reaction unit by the weight ratio of (A)/(B) / (C) = 51-80/45 / 40. [10-45] [1-40]

[0010]

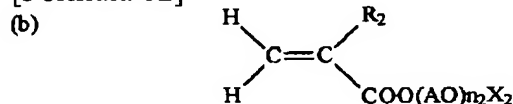
[Formula 11]



[0011] (methyl-group AO[hydrogen or]: R1: Express the alkyl group of the number X1: hydrogen or the carbon numbers 1-3 of oxy-alkylene group n1: 80-300 of carbon numbers 2-3 among a formula.)

[0012]

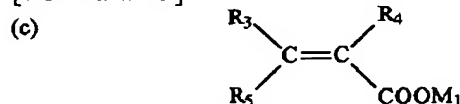
[Formula 12]



[0013] (methyl-group AO[hydrogen or]: R2: Express the alkyl group of the number X2: hydrogen or the carbon numbers 1-3 of oxy-alkylene group n2: 5-30 of carbon numbers 2-3 among a formula.)

[0014]

[Formula 13]



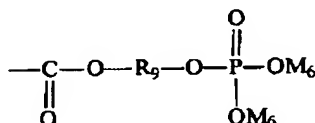
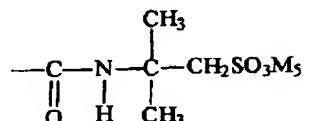
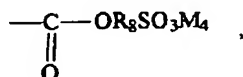
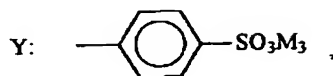
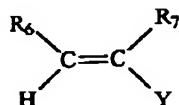
[0015] (The inside of a formula, R3-R5:hydrogen and a methyl group or (CH2) mCOOM2M1, M2: Express hydrogen, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or the integer of permutation alkylammonium radical m: 0-2.)

Moreover, the monomer which is expressed with the further above-mentioned general formula (a) according to this invention (A), It adds to the monomer (B) expressed with the above-mentioned general formula (b), and the monomer (C) expressed with the above-mentioned general formula (c). The monomer (D) expressed with following general formula (d-1) - (d-3), and the monomer (E) expressed with the following general formula (e) The copolymer obtained by carrying out a polymerization as a reaction unit by the weight ratio of [(A)+(D)+(E)]/(B) / (C) = 51-80/45 / 40 is used as an indispensable component. [10-45] [1-40] a monomer -- (-- A --) -- (-- D --) -- and -- (-- E --) -- weight -- a ratio -- (-- A --) -- / -- [-- (-- D --) -- + -- (-- E --) --] -- = -- 50 - 100 -- / -- zero - 50 -- it is -- things -- the description -- ** -- carrying out -- concrete admixture -- providing -- having .

[0016]

[Formula 14]

(d-1)

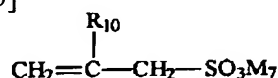


[0017] (The inside of a formula, R6, R7:hydrogen or a methyl group R8, the alkylene groups M3-M6 of the R9:carbon numbers 2-4: Express hydrogen, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or a permutation alkylammonium radical.)

[0018]

[Formula 15]

(d-2)

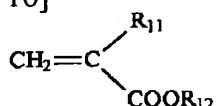


[0019] (Methyl-group [R10:hydrogen or] M7 : Express hydrogen, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, an alkylammonium radical, or a permutation alkylammonium radical.) [the inside of a formula, and]

[0020]

[Formula 16]

(d-3)

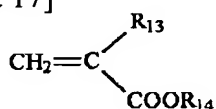


[0021] (The inside of a formula, R11:hydrogen or a methyl group R12: Express the alkyl group or alkenyl radical of carbon numbers 1-6.)

[0022]

[Formula 17]

(e)



[0023] (The inside of a formula, R13:hydrogen or a methyl group R14: Express the hydroxyalkyl radical of carbon numbers 2-6.)

If the concrete admixture of this invention is used for concrete, while excelling in viscous reduction of concrete, especially the viscous reduction under high SHIEA extremely, it excels also in the control ability of coagulation delay. the mixture of a short chain system polymerization object and a long-chain system polymerization object -- long-chain -- it is predicted that a short chain system adsorbs preferentially in early stages, and a long-chain system adsorbs with time from the field of the adsorption inhibition by AO, and the rate of adsorption and adsorption gestalt to cement differ from each other. Therefore, coagulation delay arises because a short chain system sticks to a cement front face densely, and viscosity is considered that the

description of a long-chain system of adsorbing with time is discovered. On the other hand, with the graft structure which has long-chain/short chain in structure like this invention, there is no difference in a rate of adsorption and an adsorption gestalt, and coagulation delay is considered to have the property of both the features of a short chain about long-chain and viscosity. However, this invention is not restrained at all by such theory thru/or a device. Moreover, the concrete admixture of this invention is useful to especially a high strength concrete, i.e., the concrete of the reinforcement which exceeds 2 [21Ns / /] mm by design radical reinforcement.

[0024]

[Embodiment of the Invention] As a monomer (A) expressed with a general formula (a), the esterification object of piece end alkyl group blockade polyalkylene glycols, such as a methoxy polyethylene glycol, a methoxy polyethylene polypropylene glycol, an ethoxy polyethylene polypropylene glycol, and a propoxy polyethylene glycol, and an acrylic acid (meta), and the ethylene oxide to an acrylic acid (meta) and a propylene oxide addition product can be used. Preferably, it is the esterification object of a piece end low-grade alkyl (C1-C3) blockade polyethylene glycol and an acrylic acid (meta). The numbers of addition mols of a polyalkylene glycol are 80-300, and 110-300, and also 110-200 are preferably desirable. Although based also on balance with other monomers, when there is an inclination for coagulation retardancy to become large when it generally becomes less than 80, and 300 is exceeded, there is an inclination for polymerization nature and dispersibility to fall.

[0025] About both the addition products of ethylene oxide and propylene oxide, mutual either random addition and block addition or addition etc. can be used.

[0026] Next, as a monomer (B) expressed with a general formula (b), the same thing as said monomer (A) is mentioned except the number of addition mols of a polyalkylene glycol. Although the numbers of addition mols of a polyalkylene glycol are 5-30, this is because the fall of dispersibility will generally serve as an increase inclination if it becomes less than five, and viscosity will serve as an increase inclination if 30 is exceeded. Although based also on balance with other monomers also in this case, 5-25 are more desirable.

[0027] About both the addition products of ethylene oxide and propylene oxide, mutual either random addition and block addition or addition etc. can be used.

[0028] Moreover, as a monomer (C) shown by the general formula (c), an acrylic acid, a methacrylic acid, and a crotonic acid are mentioned as a partial saturation monocarboxylic acid system monomer, and a maleic anhydride, a maleic acid, itaconic acid anhydride, an itaconic acid, and a fumaric acid are mentioned as a partial saturation dicarboxylic acid system monomer, and these can also be used as an alkali-metal salt, an alkaline-earth-metal salt, ammonium salt, an amine salt, etc. They are an acrylic acid or a methacrylic acid preferably.

[0029] The reaction unit of the monomer (A) which constitutes the copolymer of this invention, (B), and (C) can satisfy viscous reduction and the engine performance of both delay control nature as it is the range of (A)/(B) / (C) = 51-80/45 / 1-40 (weight ratio). [10-45] It is (A)/(B) / (C) = 55-75/40 / 40 (weight ratio), and is the range of (A)/(B) / (C) = 55-75/30 / 10-20 (weight ratio) more preferably. [15-40] [1-40] [15-30]

[0030] As a monomer (D) shown by general formula (d-1) - (d-3) Styrene sulfonic acids or these alkali-metal salts, an alkaline-earth-metal salt, Ammonium salt, an amine salt, or a permutation amine salt; Sulfoethyl (meta) acrylate, Sulfoethyl Sulfoalkyl, such as acrylate (Meta) Acrylate (C1-C4) (meta) Or the same salt; 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid as these above or the same salt as these above; Hydroxyalkyl (C1-C4) (meta) acrylate mono-phosphoric ester, such as hydroxyethyl (meta) acrylate mono-phosphoric ester or the same straight chain of the salt; carbon numbers 1-6 or alkyl (meta) acrylic ester of branched chain alkyl as these above -- the straight chain of carbon numbers 1-3 or the alkyl (meta) acrylic ester of branched chain alkyl is mentioned preferably. Preferably, they are a styrene sulfonic acid, sulfoalkyl (C1-C4) (meta) acrylate, or these salts. Moreover, as a salt, an alkali-metal salt is desirable.

[0031] As a monomer (E) furthermore shown by the general formula (e), the hydroxyalkyl (meta) acrylic ester of carbon numbers 2-6 can be used. Here, as R14 in a general formula (e), at a point with the sufficient solubility to the water of the polymer with which the hydroxyalkyl of carbon numbers 2-4 is obtained, although it is more desirable, it is not limited especially about the gestalt of a straight chain and branched chain. It is hydroxyethyl (meta) acrylate preferably.

[0032] When the copolymer which constitutes concrete admixture carries out the polymerization of the monomer of a general formula (A), (B), (C), (D), and (E) and is obtained, by making these monomers into a reaction unit, by the weight ratio of [(A)+(D)+(E)]/(B) / (C) = 51-80/45 / 40, the polymerization of the copolymer is carried out and it is obtained. [10-45] [1-40] both viscous reduction and delay control nature -- [(A)+(D)+(E)]/(B) / (C) = 55-75 from the field of the engine performance / 40 / 30 are more desirable.

[15-40] [2-30] moreover -- a monomer -- (-- A --) -- (-- D --) -- and -- (-- E --) -- weight -- a ratio -- (-- A --) -- /-- [-- (-- D --) -- + -- (-- E --) --] -- = -- 50 - 100 -- /-- zero - 50 -- it is . (-- A --) -- /-- [-- (-- D --) -- + -- (-- E --) --] -- = -- 55 - 95 -- /-- five - 45 (weight section) -- the range -- viscosity -- reduction -- delay -- control -- a sex -- a viewpoint -- from -- desirable -- using it -- having .

[0033] In addition, in the range which does not spoil the effectiveness of this invention, the monomer in which other copolymerization is possible may be copolymerized. Acrylonitrile, acrylamide, methacrylamide, styrene, etc. are mentioned as an example of such a monomer.

[0034] The copolymer concerning this invention can be manufactured by the well-known approach. As an example of the manufacturing method, the solvent polymerization method of instantiation is mentioned to JP,59-162163,A, JP,62-70250,A, JP,62-78137,A, U.S. Pat. No. 4870120, U.S. Pat. No. 5137945, etc. That is, it can manufacture by carrying out a polymerization in a suitable solvent combining the above-mentioned monomer (A), (B) and (C) or (A), (B), (C), (D), and (E) at a rate like the above. For example, what is necessary is to add a sodium hydrogensulfite, mercaptoethanol, etc. and just to make it react at 50-100 degrees C under N₂ ambient atmosphere under existence of polymerization initiators, such as ammonium persulfate and a hydrogen peroxide, among water or the lower alcohol of carbon numbers 1-4 for 0.5 to 10 hours, if required.

[0035] The weight average molecular weight (the gel-permeation-chromatography method / polyethylene-glycol conversion) of the copolymer in this invention has the good range of 6,000-1,000,000, and 10,000-200,000 are more more desirable than the viewpoint of flow grant nature and flow holdout.

[0036] Furthermore, to the concrete admixture of this invention, it is also possible to contain a high-range water reducing agent. By containing a high-range water reducing agent, it becomes possible in the large combination (W/C) range to acquire low viscosity, a high initial fluidity, and high flow holdout.

[0037] If an example of such a high-range water reducing agent is shown, a naphthalene system (for example, the my tee 150: Kao Corp. make), a melamine system (for example, my tee 150V-2: Kao Corp. make), an aminosulfonic acid system (for example, PARIKKU FP: product made from Fujisawa Chemistry), a polycarboxylic acid system (for example, my tee 2000WHZ: Kao Corp. make), etc. will be mentioned. The thing containing the copolymerization object system of a polyalkylene glycol monoester system monomer and an acrylic-acid system polymer which introduced 110-300 mols of oxy-alkylene groups of the carbon numbers 2-3 shown especially in JP,7-223852,A in these well-known high-range water reducing agents is excellent in the viscous reduction effectiveness, and desirable.

[0038] The addition to the concrete of the concrete admixture of this invention has 0.02 - 1.0 desirable % of the weight to cement at solid content, and its 0.05 - 0.5 % of the weight is still more desirable.

[0039] In addition, the concrete admixture of this invention can be used together with a still better known additive (**). For example, an AE agent, an AE water-reducing agent, a plasticizer, a retarder, a high-early-strength agent, an accelerator, a frothing agent, a foaming agent, a defoaming agent, a thickener, a waterproofing agent, a **** agent, silica sand, a blast furnace slag, fly ash, silica fume, etc. are mentioned.

[0040] Furthermore, it adds neither to the cement paste which considers the cement of a hydraulic property as a presentation, nor mortar, concrete, etc., and the concrete admixture of this invention is not limited about the contents. However, especially, it is suitable for the application under high SHIEA, and is preferably used for a high strength concrete.

[0041]

[Example] Hereafter, although this invention is explained concretely, this invention is not limited to these examples. In the following examples, "%" is "% of the weight." Moreover, the weight average molecular weight of the copolymer shown in an example is calculated by the gel PAMI nation chromatography method / polyethylene-glycol conversion.

[0042] The contents and the notation of a monomer (A), (B), (C), (D), and (E) which were used for the copolymer in this invention are shown in Table 1. However, EO expresses ethylene oxide, PO expresses propylene oxide, and the number of addition mols expresses the number of average addition mols.

[0043]

[Table 1]

A-1	メタノールEO付加物メタクリレート	(EO付加モル数=118)
A-2	メタノールEO付加物メタクリレート	(EO付加モル数=180)
A-3	メタノールEO付加物アクリレート	(EO付加モル数=275)
A-4	メタノールEO/POランダム付加物メタクリレート	(EO=125, PO=10)
A-5	メタノールEO付加物メタクリレート	(EO付加モル数=350)
B-1	メタノールEO付加物アクリレート	(EO付加モル数=25)
B-2	メタノールEO付加物メタクリレート	(EO付加モル数=9)
B-3	メタノールEO付加物アクリレート	(EO付加モル数=65)
C-1	メタクリル酸	
C-2	アクリル酸	
D-1	2-スルホエチルメタクリレートNa塩	
D-2	メチルアクリレート	
D-3	p-スチレンスルホン酸Na塩	
E-1	2-ヒドロキシエチルアクリレート	
E-2	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	

[0044] The example of manufacture of a copolymer is illustrated and shown about admixture No.3 below. The presentation and molecular weight of admixture No.1-14 which were manufactured similarly are shown in Table 2.

[0045] The nitrogen purge was carried out teaching and stirring the water 340 weight section in a reaction container with the example (admixture No.3) agitator of manufacture, and the temperature up was carried out to 75 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. A-1 The 270 weight sections, B-2 The 112.5 weight sections and C-1 It was dropped having applied three persons of the 2-mercaptoethanol water-solution 39 weight section to coincidence 20% for 2 hours, respectively with what carried out the mixed dissolution of the 67.5 weight sections to the water 292.5 section, and the 20% ammonium persulfate water-solution 36.3 weight section. Next, the ammonium persulfate water-solution 12.1 weight section was dropped over 30 minutes 20%, and it riped at this temperature (75 degrees C) for 1 hour. The temperature up was carried out to 95 degrees C after aging, the hydrogen-peroxide 10.3 weight section was dropped over 30 minutes 35%, and it riped at this temperature (95 degrees C) for 2 hours, and neutralized in the sodium-hydroxide 47.1 weight section 48% after aging termination, and the copolymer of molecular weight 65,000 was obtained.

[0046]

[Table 2]

混和剤NO.	単量体の種類及び重量										分子量
	(A)	wt%	(B)	wt%	(C)	wt%	(D)	wt%	(E)	wt%	
1	A-1	55	B-2	25	C-1	20	—	0	—	0	25,000
2	A-2	75	B-1	15	C-2	10	—	0	—	0	77,000
3	A-1	60	B-2	25	C-1	15	—	0	—	0	65,000
4	A-2	70	B-1	15	C-2	10	—	0	E-1	5	28,000
5	A-3	45	B-2	15	C-1	25	D-1	10	E-2	5	32,000
6	A-1	55	B-2	22	C-1	3	D-2	20	—	0	55,000
7	A-4	60	B-1	20	C-1	15	D-3	5	—	0	46,000
8	A-1	90	—	0	C-1	10	—	0	—	0	70,000
9	—	0	B-2	75	C-1	25	—	0	—	0	33,000
10	A-5	60	B-1	20	C-2	20	—	0	—	0	22,000
11	A-1	55	B-3	25	C-2	20	—	0	—	0	50,000
12	—	0	B-3	85	C-1	15	—	0	—	0	43,000
13	A-1	13	B-2	53	C-1	34	—	0	—	0	38,000
14	A-2	90	B-1	5	C-1	5	—	0	—	0	105,000

[0047] The combination conditions of [evaluation as concrete admixture] concrete are shown in Table 3.

[0048]

[Table 3]

コンクリート配合量と使用材料

W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)			
		C	W	S	G
29.0	44.7	587	170	712	941

使用材料

W : 水道水

C : 低発熱ポルトランドセメント
比重=3.22

S : 紀の川産川砂 比重=2.58

G : 和歌山産碎石 比重=2.75

s/a : 砂/砂+砂利(容積率)

[0049] Moreover, the following table 4 shows the rate of a compounding ratio of the compound of admixture No.8 and admixture No.9 used as comparison admixture No.15-18 on the occasion of the evaluation in Table 5.

[0050]

[Table 4]

混和剂NO.8/混和 剂NO.9配合比率	共重合换算重量(%)		
	A-1	B-2	C-1
0/100	0	75	25
30/70	27	52.5	20.5
50/50	45	37.5	17.5
70/30	63	22.5	14.5
90/10	81	7.5	12.5
100/0	90	0	10

[0051] Manufacture of concrete was performed by kneading an ingredient and admixture for 90 second x 3 minutes, and preparing them by the compulsive biaxial mixer. The initial fluidity (slump flow value) adjusted the addition of the admixture of this invention article and a comparison article so that it might be set to 60**5cm. Therefore, it is shown that what has a fewer addition has better dispersibility. In addition, the solid content conversion to cement show an addition. Moreover, the cellular taking agent (my tee AE-03: Kao Corp. make) and the defoaming agent (antiform E-20: Kao Corp. make) adjusted so that an initial air content might become 2**0.5%. The trial concerning the fluidity under high SHIEA of a concrete constituent was performed in measurement of a slump flow value by measuring the flare rate (second) of the concrete which reaches the flow value of 50cm. It is shown that the shorter thing of time amount has a better fluidity.

[0052] The setting test was measured with the penetrating measurement machine using the mortar passed having covered concrete over 5mm screen. Let what does not produce coagulation delay be good. The measuring method of a slump flow value applied to JIS-A1101 law correspondingly. The measuring method of an air content depended measurement of the setting time on ASTM-C403 law by JIS-A1128 law again. An evaluation result is shown in Table 5.

[0053]

[Table 5]

区分	混和剤NO.	添加量 (%)	スランプ値 (cm)	拡がり速度		凝結終結時間	
				秒	判定	時一分	判定
本発明品	1	0.20	58	5.5	○	6-23	○
	2	0.18	60	5.8	○	6-05	○
	3	0.19	59	4.9	◎	6-10	○
	4	0.23	60	5.7	○	6-03	○
	5	0.25	61	5.7	○	6-10	○
	6	0.21	58	5.9	○	6-05	○
	7	0.20	60	5.1	○	6-06	○
比較品	8	0.20	57	8.5	×	6-21	○
	9	0.30	63	6.0	○	9-59	×
	10	0.35	62	9.9	×	6-13	○
	11	0.23	58	8.2	×	6-23	○
	12	0.27	62	6.9	△	8-57	×
	13	0.23	60	6.0	○	9-02	×
	14	0.27	62	7.8	×	6-10	○
	15	0.32	60	6.4	△	8-56	×
	16	0.28	61	6.8	△	8-23	×
	17	0.26	60	7.6	×	7-23	×
	18	0.24	59	8.4	×	6-35	△

粘性(拡がり速度)判定: ◎ 5秒以下、○ 5~6秒、△ 6~7秒、× 7秒以上
凝結性判定: ○ 6-30以下、△ 6-30~7、× 7以上

[0054]

[Effect of the Invention] It turns out that the admixture of this invention is excellent in the fluidity and the delay control nature of hardening of a concrete constituent compared with the admixture of a comparison article so that clearly from Table 5. That is, time-necessary-for-completion compaction is attained, without being able to make easy pump pumpability of a high-strength-concrete constituent, and moreover shuttering unmolding being overdue, since coagulation delay is small if the concrete admixture by this invention is added to a concrete constituent.

[0055] Moreover, the evaluation result of comparison admixture No.8, and 9, 15-18 shows that there is only an additive effect in the mere combination article of a long-chain AO system and a short chain AO system. On the other hand, if it reaches admixture No.1 and the evaluation result of 3 is compared, as for the admixture which has the weight ratio of a monomer between these comparison admixture No.16 and No.17 and which consists of a copolymer of this invention, dispersibility, fluidities under SHIEA, and concrete [each of] will be good, and it will be understood that the synergistic effect is acquired.

[0056] Furthermore, although the monomer (A) of this invention and the monomer which has middle AO chain length of (B) are used for comparison admixture No.12, even if it uses such a thing instead of the monomer (A) of this invention, and (B) so that it may be shown from the evaluation result, the engine performance considered as a request is not obtained. By the system which comes to copolymerize the monomer of long-chain AO and a short chain AO by the predetermined weight ratio, the engine performance of both sides called the viscous reduction and coagulation delay control under high SHIEA can be filled like this invention.

[Translation done.]

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**